

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020050053096  
(43)Date of publication of application: 08.06.2005

A

(21)Application number: 1020030086705

(22)Date of filing: 02.12.2003

(71)Applicant: LG CHEM. LTD.

(72)Inventor: YOON, SUNG CHEOL  
CHUN, SUNG HO  
KIM, WON KOOK  
LIM, TAE SUN  
KIM, HEON  
LEE, JUNG MIN

(51)Int. Cl. C08F 2 /06

(54) PREPARATION METHOD OF CYCLIC OLEFIN-BASED ADDITION POLYMER CONTAINING POLAR FUNCTIONAL GROUP, OPTICAL ANISOTROPIC FILM CONTAINING THE POLYMER, AND DISPLAY DEVICE CONTAINING THE FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are a method for preparing a cyclic olefin-based addition polymer containing a polar functional group, an optical anisotropic film containing the polymer prepared by the method, and a display device containing the film, to prevent the deterioration of a catalytic activity due to endo-isomers. CONSTITUTION: The method comprises the steps of preparing a catalyst mixture comprising a group 10 metal-containing precatalyst having a ligand containing the oxygen atom to combine with a metal represented by  $\text{--O--(A)--O--}_n \text{M(R1)}_{(2-n)}$ , a first cocatalyst of an organic compound containing an element of group 15, and a second cocatalyst capable of providing an anion and weakly coordinating with the metal of the precatalyst; and addition polymerizing a monomer solution containing a norbornene-based compound having a polar functional group in the presence of an organic solvent and the catalyst mixture at a temperature of 80-200 deg.C to obtain a cyclic olefin-based addition polymer containing a polar functional group, wherein the total amount of

the organic solvent is 50-800 wt% to the weight of the total monomer in the monomer solution; the yield of the addition polymerization is 50% or more to the total weight of the monomer; M is a metal of group 10; n is 1 or 2; A is a C1-C20 linear or branched alkyl, aryl, aralkyl or alkenyl group, or a linear or branched alkyl, aryl, aralkyl or alkenyl group containing a hetero atom such as Si, Ge, S, O, N, etc.; and R1 is H, a C1-C20 linear or branched alkyl, alkenyl or vinyl group, a C3-C12 cycloalkyl group substituted or unsubstituted with hydrocarbons, a C6-C40 aryl group substituted or unsubstituted with hydrocarbons, a C6-C40 aryl group containing a hetero atom, a C7-C15 aralkyl group substituted or unsubstituted with hydrocarbons, or a C3-C20 alkynyl group.

copyright KIPO 2006

#### Legal Status

Date of request for an examination (20031202)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20050822)

Patent registration number (1005155950000)

Date of registration (20050909)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08F 2/06

(11) 공개번호 10-2005-0053096  
(43) 공개일자 2005년06월08일

(21) 출원번호 10-2003-0086705  
(22) 출원일자 2003년12월02일

(71) 출원인 주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 윤성철  
대전광역시 유성구 전민동 청구나라아파트106동1103호  
전성호  
대전광역시 유성구 룡동 LG사택8동505호  
김원국  
경기도 수원시 권선구 당수동 인정아파트101동103호  
임태선  
대전광역시 유성구 룡동 LG화학사택3동410호  
김현  
대전광역시 유성구 룡동 LG화학사택2동308호  
이정민  
대전광역시 유성구 룡동 LG화학사택7동204호

(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 있음

(54) 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀 중합방법 및 고리형 올레핀 중합체를 채용한 전자장치

요약

본 발명은 금속과 결합하는 산소원자를 함유하는 리간드를 가진 10 족 금속 함유 전촉매, 15족 원소 함유 유기 화합물인 제1조촉매, 및 음이온을 제공할 수 있으며, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위결합할 수 있는 제2조촉매를 포함하는 촉매 혼합물을 제조하는 단계 및 유기용매 및 상기 촉매 혼합물 존재하에  $80\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T(\text{온도}) \leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물을 포함하는 단량체 용액을 부가중합반응시켜 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 얻는 단계를 포함하며, 상기 유기용매의 총량은 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 중량에 대해 50-800 중량%이며, 상기 단량체 총 중량에 대한 상기 부가중합체의 수율은 50% 이상인, 극성 작용기 함유 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공한다.

색인어

극성 작용기, 노보넨, 고리형 올레핀 단량체, 전이금속 화합물, 부가 중합

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고리형 올레핀계 중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체를 고수율 및 고분자량으로 제조하는 방법 및 그 중합체를 이용한 전자장치에 관한 것이다.

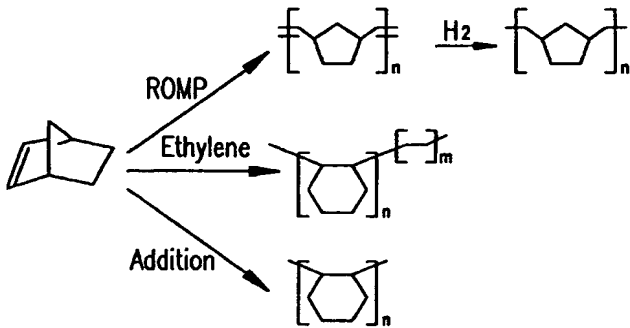
지금까지 정보 전자 산업 분야에서는 실리콘 산화물이나 실리콘 나이트라이드와 같은 무기물이 주로 사용되어 왔는데, 크기가 작고 효율이 높은 소자에 대한 필요성이 증대됨에 따라 고기능성 신소재에 대한 필요성이 증대되고 있다. 이러한 고기능 특성 요건을 만족시킬 수 있는 소재로서 유전상수와 흡습성이 낮고, 금속 부착성, 강도, 열안정성 및 투명도가 우수하며, 높은 유리전이온도( $T_g > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ )를 가지는 중합체에 대한 관심이 높아지고 있다.

이러한 중합체는 반도체나 TFT-LCD의 절연막, 편광판 보호필름, 다중칩 모듈(multichip modules), 집적회로(IC), 인쇄 회로기판(printed circuit board), 전자소재의 봉지재나 평판 디스플레이(flat panel display) 등의 전자 재료로 사용될 수 있다.

고리형 올레핀 중합체는 노보넨과 같은 고리형 단량체로 이루어진 중합체로서 기존 올레핀계 중합체에 비해 투명성, 내열성, 내약품성이 우수하고 복굴절율과 수분흡수율이 매우 낮아 CD, DVD, POF(Plastic Optical Fiber)와 같은 광학소재, 커패시터 필름, 저유전체와 같은 정보전자소재, 저흡수성 주사기, 블리스터 팩키징(Blister Packaging) 등과 같은 의료용 소재로 다양하게 응용될 수 있다.

고리형 올레핀의 중합방법으로는, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 ROMP(Ring Opening Metathesis Polymerization), 에틸렌과의 공중합, 및 부가 중합방법 등을 들 수 있으며, 이러한 중합반응에는 메탈로센 화합물, Ni, Pd-화합물과 같은 전이 금속 촉매가 이용되고 있다. 이러한 촉매들의 중심금속, 리간드, 촉매조성에 따라, 중합반응의 특성과 수득되는 고분자의 특성이 달라질 수 있다.

#### [반응식 1]



상기 ROMP에 의해 제조되는 중합체는 모노머 반복 단위당 한 개의 이중결합을 포함하고 있기 때문에 열안정성 및 산화 안정성이 크게 떨어지며, 주로 열경화성 수지로 사용된다. 이와 같이 제조되는 열경화성 수지는 반응 주입 성형(Reaction injection molding)에 의해 회로 기판으로 사용된다는 것이 테니(Tenny) 등에 의해 미국특허 제5,011,730호에 개시되어 있다.

ROMP-수지의 물성을 개선하기 위해 ROMP-중합체를 Pd 혹은 Raney-Ni 과 같은 촉매에 의해 수첨 반응시켜 안정한 주쇄를 만들려는 시도가 있었다. 그러나 수첨된 중합체의 경우 산화 안정성은 개선되지만 열안정성이 떨어지는 문제점을 나타낸다. 이외에도 추가공정으로 인한 비용의 증가는 상업적 응용에 장애가 되고 있다.

상기 에틸렌과 노보넨의 공중합체는 최초로 로나(Leuna)사에 의해 티타늄계의 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조되었으나 잔류 불순물로 인하여 생성된 공중합체가 투명하지 않았으며 또한 Tg가 140 ℃이하로 제한되었다(Koinzer, P. et al., 독일 특허 제109,224호). 지르코늄 계열의 메탈로센 촉매를 사용하는 경우 분자량 분포가 작으면서도 고분자량의 중합체가 얻어진다고 보고되었다(Plastic News, Feb. 27, 1995, p.24). 그러나 고리형 올레핀 단량체의 농도가 높아감에 따라 활성이 감소되며, 이 공중합체는 유리전이온도가 낮은 단점(Tg < 200℃)을 보인다. 또한 열안정성이 증대되어도 기계적 강도가 약하며 용매나 할로젠화 탄화수소용매에 대한 내화학적성이 떨어진다는 단점이 있다.

미국특허 3,330,815호는 팔라듐계 촉매의 존재하에서 고리형 올레핀계 중합체를 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 이 방법에 의해 얻은 폴리머의 분자량은 10,000 미만으로 매우 낮았다. 상기 고리형 올레핀 단량체의 부가(addition) 중합방법으로는 게이로드 등이 [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 촉매를 사용한 노보넨 중합방법을 보고하였다(Gaylord, N.G.; Deshpande, A.B.; Mandal, B.M.; Martan, M. J. Macromol. Sci.-Chem. 1977, A11(5), 1053-1070). 지르코늄계의 메탈로센 촉매에 의해 제조된 폴리노보넨은 결정성이 매우 높고 일반적인 유기용매에 녹지 않으며 유리전이 온도를 보이지 않고 열분해가 된다(Kaminsky, W.; Bark, A.; Drake, I. Stud. Surf. Catal. 1990, 56, 425).

일반적으로 고분자가 정보 전자 소재 용도로 사용되기 위해서는 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 나이트라이드, 알루미늄, 구리, 알루미늄, 금, 은, 백금, 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 크로뮴 등과 같은 무기 표면에 대한 접착성이 요구된다. 미국특허 제 4,831,172호는 금속에 대한 폴리머의 부착성을 증가시키는 접착보조제로서 벤조시클로부텐(BCB)계의 유기실란 화합물을 개시하고 있다.

노보넨 단량체에 작용기를 도입함으로써 노보넨 중합체의 금속 부착성 및 여러 가지 전기적, 광학적, 화학적 물리적 특성을 조절할 수 있다. 미국특허 제3,330,815호는 극성 작용기를 포함하는 노보넨 단량체를 중합하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 극성 작용기를 포함하는 노보넨 단량체를 중합하는 경우 촉매종이 극성 작용기에 의해 비활성화되어 중합 반응의 진행이 곤란하게 됨에 따라 분자량이 10,000 이상인 중합체를 얻기가 어려웠다.

이러한 문제를 극복하고자 극성 작용기가 도입된 노보넨 단량체를 실레인, 알킬알루미늄, 또는 보레인으로 전처리한 다음 중합하는 방법이 제안되었다(Fink, G. et al. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200, 881). 그러나 이 방법은 노보넨 단량체를 중합체 주사슬 (polymer chain)에 도입하거나 중합 활성을 높이는 데 제한이 있다. 더욱이 도입된 실레인, 알루미늄, 보레인을 다시 제거해야 하는 후처리 과정이 필요하다.

다른 방법으로는, 미국특허 제5,179,171호는 에틸렌과 고리형 올레핀으로부터 공중합체를 제조하는 방법을 개시하고 있는데, 이 방법에서 고리형 올레핀은 바나듐 및 유기알루미늄 화합물로 된 촉매의 존재하에서 개환반응 없이 폴리머 체인에 도입된다. 그러나, 이 방법으로 제조되는 중합체는 열적으로 불안정하며, 물리화학적 성질 및 금속 부식성도 그다지 개선되지 않았다.

최근에 이러한 극성 작용기 도입과 관련하여 에스테르기, 아세틸기, 또는 실릴기를 포함하는 노보넨 단량체의 중합방법에 대해 많은 연구가 진행되어왔다(Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., *Makromol. Chem.* 1992, Vol. 193, 2915-2927; Sen et al., *Organometallics* 2001, Vol. 20, 2802-2812; Goodall et al., 미국특허 제5,705,503호; Lipian et al., 미국특허 제6,455,650호).

양이온형  $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$  촉매에 의해 노보넨 혹은 에스테르 노보넨 단량체를 중합하는 경우 중합 수율이 낮고 엑소(exo) 이성질체만 선택적으로 중합되는 경향을 보였다(Sen, A.; Lai, T.-W. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4627-4629).

리세(Risse)와 굿올(Goodall) 등에 의한 미국특허 제5,705,503호는 극성작용기를 가지는 노보넨 단량체의 대부분이 엔도(endo) 이성질체인 원료로 제조한 중합체를 개시하고 있다. 그러나 에스테르기나 같은 극성 노보넨 유도체만을 호모중합하는 경우에는 촉매량이 단량체 몰대비 1/100로 과량 사용되었다.

이와 같이, 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨을 중합하는 경우, 촉매를 단량체 대비 약 1/100에서 1/400 까지의 과량으로 사용하고 중합 후 촉매 잔사를 제거하기가 어려웠다. 리피안(Lipian) 등에 의한 미국특허 제6,455,650호에서는 단량체 대비 촉매량을 대폭 감소시켜 노보넨계 단량체를 중합하는 방법을 개시하고 있으나, 아세틸기와 같은 극성 작용기를 포함하는 노보넨 단량체를 중합하는 경우에는 그 수율이 5%에 불과한 것으로 나타났다.

또한 리피안 등에 의한 문헌 (Sen, et al., *Organometallics* 2001, Vol. 20, 2802-2812)에서는  $[(1,5\text{-Cyclooctadiene})(CH_3)Pd(Cl)]$ 을  $PPH_3$ 과 같은 포스핀 및  $Na^+ [3,5\text{-(CF}_3)_2C_6H_3]_4B^-$  와 같은 조촉매로 활성화하여 에스테르 노보넨을 중합하는 반응에서 단량체 대비 약 1/400 정도의 과량의 촉매를 사용하여 40% 이하의 중합 수율로 6500 정도의 분자량을 가진 중합체를 얻은 것으로 보고하고 있다.

리세 등에 의한 문헌 (Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763)에서도  $[(\eta^3\text{-ally})PdCl]_2$  과  $AgBF_4$  또는  $AgSbF_6$  의 촉매를 사용하여 메틸에스테르 노보넨을 중합하여 60% 정도의 중합 수율을 얻은 것에 대해 보고하였으나, 수득된 중합체의 분자량이 12,000 정도에 불과하고, 단량체 대비 1/50 정도의 과량의 촉매량을 사용하였다. 촉매를 과량 사용하는 이유는 노보넨의 에스테르기나 아세틸기와 같은 극성 작용기가 촉매의 활성자리에 배위하여 노보넨의 이중결합이 촉매활성자리에 배위하지 못하도록 입체장애를 일으키거나, 양이온형 형태의 활성자리가 극성 작용기에 의해 전자적으로 중성화되어 노보넨의 이중결합과 약한 상호작용을 일으킴으로써 촉매활성이 저하되기 때문인 것으로 알려져 있다 (Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., *Makromol. Chem.* 1992, Vol. 193, 2915-2927). 이와 같이, 촉매 활성의 저하로 인해 단량체 대비 적은 촉매량으로는 분자량이 큰 극성 작용기를 함유 노보넨 중합체를 얻기가 어렵다.

그러므로 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀 중합에 관한 종래 기술들은 중합수율, 수득되는 중합체의 분자량, 촉매 사용량 측면에서 실용적으로 요구되는 수준을 모두 만족시키지는 못했다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 단량체 대비 적은 촉매량으로 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 고분자량과 고수율로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체 또는 공중합체, 또는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체와 극성 작용기를 포함하지 않는 노보넨 단량체의 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 유전상수가 낮으며, 흡습성이 낮고, 유리전이 온도가 높으며, 열안정성 및 산화안정성 (oxidative stability)이 우수하고, 내화학성이 우수하고 강인하며(toughness), 금속접착성이 우수한 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 구리, 은, 또는 금과 같은 금속 기재(substrate)에 대한 접착성이 양호한, 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 광학필름 및 편광판의 보호필름 등으로 사용될 수 있는, 광학적 특성이 양호한 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 집적회로, 회로인쇄기판 또는 다중 칩 모듈(multichip modules)과 같은 전자소자에 사용될 수 있는, 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 커플링제 없이 전자 소재의 기재(substrate)에 부착될 수 있는, 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 광학필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 광학필름을 채용한 전자장치를 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법에 있어서,

i) 하기 화학식 1로 표시되는, 금속과 결합하는 산소원자를 함유하는 리간드를 가진 10 족 금속 함유 전촉매;

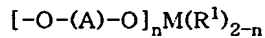
ii) 15족 원소 함유 유기 화합물인 제1조촉매; 및

iii) 음이온을 제공할 수 있으며, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위결합할 수 있는 제2조촉매를 포함하는 촉매 혼합물을 제조하는 단계; 및

유기용매 및 상기 촉매 혼합물 존재하에  $80^{\circ}\text{C} \leq T (\text{온도}) \leq 200^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물을 포함하는 단량체 용액을 부가중합반응시켜 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가중합체를 얻는 단계를 포함하며,

상기 유기용매의 총량은 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 중량에 대해 50-800 중량%이며, 상기 단량체 총 중량에 대한 상기 부가중합체의 수율은 50% 이상인, 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

(화학식 1)



상기 화학식 1에서,

M은 10족 금속이고;

n은 1 또는 2이고;

A는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐, 또는 Si, Ge, S, O, N 등의 헤테로 원자를 포함하는 선형 또는 가지 달린 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐이고;

$R^1$ 은 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이다.

또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는, 분자량이 100,000 이상인, 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 광학필름을 제공한다.

본 발명은 또한 상기 제조방법으로 제조되는, 분자량이 100,000 이상인, 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체로 만들어진 광학필름을 포함하는 디스플레이 장치를 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

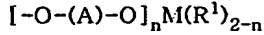
본 발명에서는 특정 촉매시스템을 이용하여 극성 작용기를 가진 노보넨계 화합물을 포함하는 단량체 용액을 특정 조건하에 부가중합함으로써 고분자량의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 고수율로 제조한다.

본 발명에서는 높은 중합온도에서도 촉매의 열분해 없이 단량체 대비 적은 촉매량으로 100,000 이상의 고분자량을 가진 극성 작용기 함유 고리형 올레핀계 중합체를 50% 이상의 고수율로 제조할 수 있다.

본 발명에서 이용되는 촉매시스템은  $80^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 분해되지 않을 정도로 열적으로 안정하다는 것이 분광학적 분석방법을 통해 확인되었으며, 이와 같은 열적 안정성으로 인해 노보넨 단량체의 극성 작용기와 양이온형 촉매와의 상호작용이 억제됨으로써 촉매 활성자리가 형성되고, 이러한 촉매 활성자리에 노보넨의 이중 결합이 삽입된다. 따라서, 중합반응의 초기 중결이 방지됨으로써 고분자량의 중합체가 형성될 수 있다.

본 발명에서 이용되는 촉매 시스템은, i) 하기 화학식 1로 표시되는, 금속과 결합하는 산소원자를 함유하는 리간드를 가진 10족 금속 함유 전촉매; ii) 15족 원소 함유 유기 화합물인 제1조촉매; 및 iii) 음이온을 제공할 수 있으며, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위결합할 수 있는 제2조촉매를 포함한다.

(화학식 1)



상기 화학식 1에서,

M은 10족 금속이고;

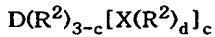
n은 1 또는 2이고;

A는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐, 또는 Si, Ge, S, O, N 등의 헤테로 원자를 포함하는 선형 또는 가지 달린 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐이고;

R<sup>1</sup>는 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이다.

상기 제1조촉매는 전자 주개 역할을 할 수 있는 비공유 전자쌍을 가진 유기 화합물로, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물이다.

(화학식 2)



상기 화학식 2에서,

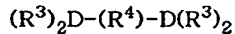
D는 15족 그룹 원소이며;

c는 0 내지 3의 정수이며; X는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;

d는, X가 산소 또는 황인 경우 1이고, X가 질소인 경우, 2이며, X가 실리콘인 경우 3이고;

R<sup>2</sup>는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알콕시)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴콕시)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실록시; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬)실록시; 또는 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고; 이때 각각의 치환기는 선형 또는 가지 달린 할로알킬, 또는 할로젠으로 치환될 수 있다.

(화학식 3)



상기 화학식 3에서,

D 및 R<sup>3</sup>는 화학식 2에서 정의한 R<sup>2</sup>의 경우와 동일하며;

R<sup>4</sup>은 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이다.

상기 제2조촉매는 하기 화학식 4로 표시되는 염이다.

(화학식 4)

[Cat]<sub>a</sub>[Anion]<sub>b</sub>

상기 화학식 4에서,

Cat는 수소; 1족 금속, 2족 금속, 또는 전이금속의 양이온; 및 이들 양이온을 함유하는 유기단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온이며, 이 양이온에는 상기 상기 제1조족매의 비공유 전자쌍을 가진 15족 유기 화합물이 결합될 수 있으며;

Anion은 상기 화학식 1, 또는 화학식 2의 화합물의 금속 M에 약하게 배위될 수 있는 음이온이며, 보레이트, 알루미늄에이트, [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate; [CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate; [C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutyrate; [CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 퍼클로레이트(perchlorate; [ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate; [p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), [SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, 보라타벤젠, 및 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 카보레인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이며;

a와 b는 각각 양이온과 음이온의 개수를 나타내며, 이들은 cat와 anion이 전기적으로 중성이 되도록 전하를 맞추도록 정하여진다.

상기 화학식 4의 양이온을 포함하는 유기단은 [NH(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [NH<sub>2</sub>(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [NH<sub>3</sub>(R<sup>5</sup>)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>, 또는 [N(R<sup>5</sup>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>인 암모늄; [PH(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, [PH<sub>2</sub>(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [PH<sub>3</sub>(R<sup>5</sup>)<sub>1</sub>]<sup>+</sup>, 또는 [P(R<sup>5</sup>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>인 포스포늄; [C(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>인 카보늄, [H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Ag]<sup>+</sup>, [Cp<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup>으로 이루어진 군 (여기에서, 상기 각각의 R<sup>5</sup>은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로젠으로 치환된 알킬 또는 실릴 알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 할로젠으로 치환된 시클로알킬 또는 실릴 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환된 아릴 또는 실릴 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 할로젠으로 치환된 아랄킬 또는 실릴 아랄킬)으로부터 선택된다.

상기 화학식 4의 보레이트 또는 알루미늄에이트가 하기 화학식 4a 또는 화학식 4b로 표시되는 음이온이다.

(화학식 4a)

[M'(R<sup>6</sup>)<sub>4</sub>]

(화학식 4b)

[M'(OR<sup>6</sup>)<sub>4</sub>]

상기 화학식 4a, 및 화학식 4b에서,

M'는 보론이나 알루미늄이고;

각각의 R<sup>6</sup>은 할로젠원소; 할로젠으로 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 또는 알케닐; 할로젠으로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 트리알킬실록시 또는 탄소수 18 내지 48의 선형 또는 가지 달린 트리알킬실록시가 치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이다.

상기 촉매 혼합물은 전촉매와 제1조족매로 된 양이온 복합체와 제2조족매로 된 음이온 복합체로 된 금속 촉매 착화합물을 포함할 수 있다.

본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 촉매 혼합물은 10 족의 전이금속을 함유하는 전촉매 1 몰에 대해, 15족 원소를 포함하는 제1조족매 1 내지 3 몰; 및 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위결합할 수 있는 음이온을 제공하는 염 1 내지 2 몰을 포함한다.

본 발명의 방법에 따르면, 먼저 금속과 결합하는 산소원자를 함유하는 리간드를 가진 10 족 금속 함유 전촉매, 15족 원소 함유 유기 화합물로 된 제1조족매 및 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위결합할 수 있는 음이온을 제공하는 제2조족매를 포함하는 촉매 혼합물을 제조한다. 그런 다음, 유기용매 및 상기 촉매 혼합물 존재하에 80 °C ≤ T (온도) ≤ 200 °C의 온도에서, 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물을 포함하는 단량체 용액을 부가중합반응시킨다. 상기 중합반응의 온도 T가 80 °C ≤ T (온도) ≤ 170 °C인 것이 바람직하며, 80 °C ≤ T (온도) ≤ 150 °C인 것이 보다 바람직하다.

바람직하기로는, 상기 유기용매가 디클로로메탄, 디클로로에탄, 톨루엔, 클로로벤젠 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 반응계 중의 유기용매의 총량은 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 중량에 대해 50-800 중량%이다. 반응계 중의 유기용매의 양은 상기 정해진 범위 내에서 변화가 가능한데, 예를 들어, 단량체 용액 중의 총 단량체 중량 대비 50 내지 400 % 또는 50 내지 200 %의 양으로 이용될 수 있다.



상기 촉매 혼합물은 상기 전촉매 성분 기준으로 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 몰량대비 1/2500 내지 1/100,000의 양으로 중합반응계에 투입된다. 이러한 양은 종래 극성 작용기를 가진 노보넨 단량체의 중합반응시 이용하던 촉매량에 비해 훨씬 적은 양이지만, 본 발명의 방법에서 고분자량의 극성 고리형 올레핀계 중합체를 제조하기 위한 중합반응에서 촉매활성을 발휘하기에 충분한 양이다. 바람직하기로는, 상기 촉매 혼합물은 상기 전촉매 성분 기준으로 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 몰량대비 1/5000 내지 1/20,000의 양으로 중합반응계에 투입된다.

상기 촉매 시스템의 각각의 촉매 성분들은 10 족의 전이금속 화합물, 15족 원소를 포함하는 유기 화합물, 및 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위결합할 수 있는 음이온을 제공하는 염화합물을 조합하여 얻을 수 있는 혼합물 또는 이들의 착염 형태로 부가 중합시에 투입된다. 투입방법은 용매 상에 이들을 혼합하여 활성화된 촉매 용액을 제조하여 중합에 투입될 수 있으며, 또는 촉매 시스템의 각각의 촉매 성분의 용액들을 각각 중합할 때 투입할 수도 있다.

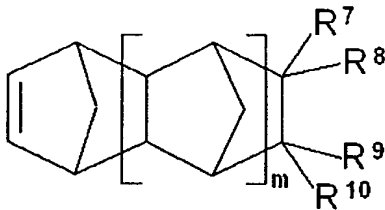
본 발명의 방법에서 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 제조시 이용되는 노보넨계 단량체는 최소한 하나의 노보넨(바이사이클로[2,2,1]헵트-2-엔(bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)) 단위를 포함하는 단량체를 뜻한다.

상기 단량체 용액에 포함된 상기 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물의 극성 작용기는 에스테르기 또는 아세틸기인 것이 바람직하다.

극성기를 포함하는 노보넨은 엔도, 엑소 이성질체 혼합물로 이루어져 있고, 그 혼합비는 특별히 제한되지 않는다.

본 발명의 일실예에 따르면, 상기 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물은 하기 화학식 5로 표시된다.

(화학식 5)



상기 화학식 5에서,

m은 0 내지 4의 정수이고,

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, 및 R<sup>10</sup> 중의 적어도 하나는 극성 작용기를 나타내며, 나머지는 비극성 작용기이며, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup>는 서로 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

상기 비극성 작용기는 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl); 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알키닐(haloalkynyl); 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 및 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)을 포함하며,

상기 극성 작용기는 적어도 하나 이상의 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 또는 보론을 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)이며,

$-OR^{12}$ ,  $-\dot{O}C(O)OR^{12}$ ,  $-R^{11}OC(O)OR^{12}$ ,  $-C(O)R^{12}$ ,  $-R^{11}C(O)R^{12}$ ,  $-OC(O)R^{12}$ ,  $-R^{11}OC(O)R^{12}$ ,  $-(R^{11}O)_p-OR^{12}$ ,  $-(OR^{11})_p-OR^{12}$ ,  $-C(O)-O-C(O)R^{12}$ ,  $-R^{11}C(O)-O-C(O)R^{12}$ ,  $-SR^{12}$ ,  $-R^{11}SR^{12}$ ,  $-SSR^{12}$ ,  $-R^{11}SSR^{12}$ ,  $-S(=O)R^{12}$ ,  $-R^{11}S(=O)R^{12}$ ,  $-R^{11}C(=S)R^{12}$ ,  $-R^{11}C(=S)SR^{12}$ ,  $-R^{11}SO_3R^{12}$ ,  $-SO_3R^{12}$ ,  $-R^{11}N=C=S$ ,  $-NCO$ ,  $R^{11}-NCO$ ,  $-CN$ ,  $-R^{11}CN$ ,  $-NNC(=S)R^{12}$ ,  $-R^{11}NNC(=S)R^{12}$ ,  $-NO_2$ ,

$-R^{11}NO_2$ ,  $-C(O)N\begin{smallmatrix} R^{12} \\ R^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $-R^{11}C(O)N\begin{smallmatrix} R^{12} \\ R^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $-N\begin{smallmatrix} R^{12} \\ R^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $-R^{11}N\begin{smallmatrix} R^{12} \\ R^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $-OC(O)N\begin{smallmatrix} R^{12} \\ R^{13} \end{smallmatrix}$ ,

$-R^{11}OC(O)N\begin{smallmatrix} R^{12} \\ R^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -S-R^{12} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -R^{11}-S-R^{12} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -O-S-R^{12} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -R^{11}-O-S-R^{12} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -O-SO-R^{12} \end{smallmatrix}$ ,

$\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -R^{11}O-SO-R^{12} \end{smallmatrix}$ ,  $-B\begin{smallmatrix} R^{12} \\ R^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $-R^{11}B\begin{smallmatrix} R^{12} \\ R^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $-R^{11}B\begin{smallmatrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $-B\begin{smallmatrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} R^{12} & O \\ | & || \\ -N & -C-R^{13} \end{smallmatrix}$ ,

$\begin{smallmatrix} R^{12} & O \\ | & || \\ -R^{11}N & -C-R^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} R^{12} & O \\ | & || \\ -N & -C-OR^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} R^{12} & O \\ | & || \\ -R^{11}N & -C-OR^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O & R^{14} \\ / & \backslash \\ -C & -C- \\ | & | \\ R^{12} & R^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O & R^{14} \\ / & \backslash \\ -R^{11}C & -C- \\ | & | \\ R^{12} & R^{13} \end{smallmatrix}$ ,

$\begin{smallmatrix} O & R^{12} & O \\ || & & || \\ -C & -N & -C-OR^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O & R^{12} & O \\ || & & || \\ -R^{11}C & -N & -C-OR^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $-P\begin{smallmatrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $-R^{11}P\begin{smallmatrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $-OP\begin{smallmatrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{smallmatrix}$ ,

$-R^{11}OP\begin{smallmatrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -P\begin{smallmatrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -R^{11}P\begin{smallmatrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ ,  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -OP\begin{smallmatrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ , 및  $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -R^{11}OP\begin{smallmatrix} OR^{12} \\ OR^{13} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$

를 포함하며,

상기 작용기의 각각의  $R^{11}$ 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl); 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알키닐(haloalkynyl); 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 또는 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이며,

각각의  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 은 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl); 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알키닐(haloalkynyl); 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 알콕시, 할로알콕시, 카보닐록시, 할로카보닐록시이며,

p는 1 내지 10의 정수이다.

상기 단량체 용액은 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체 외에 극성 작용기를 포함하지 않는 고리형 올레핀계 단량체를 포함할 수 있다. 상기 극성 작용기를 포함하지 않는 고리형 올레핀계 단량체의 물비는 단량체 용액 중의 총 단량체 대비 30몰% 이하이다.

따라서, 본 발명에 따르면, 적어도 하나 이상의 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체만으로 제조된 호모 중합체, 서로 다른 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체로 제조된 이원, 삼원 또는 다중 공중합체, 및 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체와 극성 작용기를 포함하지 않는 고리형 올레핀계 단량체로 제조된 이원, 삼원 또는 다중 공중합체가 제조될 수 있다.

본 발명의 중합방법으로 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 제조하면 적어도 50중량% 이상의 고수율로 제조할 수 있으며, 제조되는 부가 중합체의 분자량(Mw)은 적어도 100,000 이상의 고분자량을 가질 수 있다. 또한 부가 중합체를 이용하여 광학필름으로 제조한다면 분자량은 100,000 내지 1,000,000으로 조절하는 것이 바람직하다.

따라서 종래에는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 지극히 낮은 수율로, 낮은 분자량으로만 제조할 수 있었지만, 본 발명의 제조방법에 따르면, 높은 수율로 높은 분자량의 극성 작용기가 도입된 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조가 가능하다.

본 발명의 제조방법은 극성 작용기를 포함하는 엔도 이성질체에 의한 촉매 활성 저하를 피할 수 있으며, 극히 적은 양의 촉매를 사용하면서 높은 중합 수율을 얻을 수 있다. 또한 본 발명의 제조방법으로 제조되는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 중합체는 투명하며 금속이나 다른 극성 작용기를 가진 중합체에 대한 부착성이 우수하고, 절연성 전자재료 등으로 사용될 수 있을 정도로 유전상수가 낮고, 열안정성 및 강도가 우수하다. 또한 이 중합체는 커패시터 없이 전자 소재의 기질(substrate)에 부착될 수 있고, 구리, 은, 또는 금과 같은 금속 기질(substrate)에 잘 부착될 수 있으며, 편광판의 보호필름 등으로 사용될 수 정도로 광학적 특성이 우수하며, 집적회로, 회로인쇄기판 또는 다중 칩모듈(multichip modules)과 같은 전자소재에 사용될 수 있다.

본 발명의 방법에 따라 제조되는 극성 작용기를 가진 고리형 올레핀 중합체는 당업계에서 공지된 통상의 방법을 이용하여 광학 이방성 필름으로 제조될 수 있다. 이렇게 제조되는 광학 이방성 필름은 하기 수학적 1로 표시되는 리타데이션 값(Rth)이 70 내지 1000 nm인 것을 특징으로 한다.

(수학적 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학적 1의 식에서,

$n_y$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

$n_z$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,

$d$ 는 필름의 두께이다.

상기 광학 이방성 필름은 필름의 굴절률이 식  $n_x \approx n_y > n_z$  ( $n_x$ 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률)을 만족한다. 이러한 광학 이방성 필름은 특히 LCD(Liquid crystal display)용 네가티브 C-플레이트(negative C-plate)형 광학 보상 필름으로 이용되기에 적합하다. 본 발명에 따르면, 상기 광학 이방성 필름을 포함하는 평판 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.

이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

또한, 이하의 실시예에서 공기나 물에 민감한 화합물을 다루는 모든 작업은 표준 실행크 기술(standard Schlenk technique) 또는 드라이 박스 기술을 이용하여 실시하였다. 핵자기 공명 스펙트럼으로는 브루커 400과 600 스펙트로미터를 사용하였으며,  $^1\text{H}$  NMR은 300 MHz에서 그리고  $^{13}\text{C}$  NMR은 75 MHz에서 측정하였다. 중합체의 분자량과 분자량 분포는 GPC(gel permeation chromatography)를 이용하고 폴리스티렌(polystyrene) 샘플을 표준으로 하여 측정하였다. TGA 및 DSC와 같은 열분석은 TA Instrument(TGA 2050; heating rate 10 K/min)를 이용하였다.

톨루엔은 potassium/benzophenone에서 증류 및 정제되었으며, 디클로로메탄과 클로로벤젠은  $\text{CaH}_2$ 에서 증류 및 정제되었다.

#### 제조예 1: 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 제조

2 L 고압반응기에 DCPD (dicyclopentadiene, 알드리치, 256.5 mL, 1.9 mol), 메틸아크릴레이트 (알드리치, 405 mL, 4.5 mol), 하이드로퀴논 (3.2 g, 0.03 mol)을 넣은 후 온도를 220 °C까지 올렸다. 300 rpm으로 교반하면서 5 시간동안 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류하여 50 °C에서 생성물을 얻었다 (수율: 57.6 %, 엑소/엔도=58/42).

$^1\text{H}$ -NMR (600MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 엔도:  $\delta$  6.17 (dd, 1H), 5.91 (dd, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.17 (b, 1H), 2.91 (m, 1H), 2.88 (b, 1H), 1.90 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.28 (m, 1H); 엑소:  $\delta$  6.09 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 3.01 (b, 1H), 2.88 (b, 1H), 2.20 (m, 1H), 1.88 (m, 1H), 1.51 (d, 1H), 1.34 (m, 2H).

#### 제조예 2: 엔도리치 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 제조

2 L 고압반응기에 DCPD (dicyclopentadiene, 알드리치, 256.5 mL, 1.9 mol), 메틸아크릴레이트 (알드리치, 405 mL, 4.5 mol), 하이드로퀴논 (3.2 g, 0.03 mol)을 넣은 후 온도를 180 °C까지 올렸다. 300 rpm으로 교반하면서 5 시간동안 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류하여 50 °C에서 생성물을 얻었다 (수율: 85 %, 엑소/엔도=41/59).

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz, CDCl<sub>3</sub>), 엔도: δ 6.17 (dd, 1H), 5.91 (dd, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.17 (b, 1H), 2.91 (m, 1H), 2.88 (b, 1H), 1.90 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.28 (m, 1H); 엑소: δ 6.09 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 3.01 (b, 1H), 2.88 (b, 1H), 2.20 (m, 1H), 1.88 (m, 1H), 1.51 (d, 1H), 1.34 (m, 2H).

#### 제조예 3: 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 제조

2L 고압반응기에 DCPD (알드리치, 180 mL, 1.34 mol), 부틸아크릴레이트 (JUNSEI, 500 mL, 3.49 mol), 하이드로퀴논 (2.7 g, 0.025 mol)을 넣은 후 온도를 190 °C까지 올렸다. 300 rpm으로 교반하면서 5 시간동안 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류하여 80 °C에서 생성물을 얻었다 (수율: 78%, 엑소/엔도=55/45).

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ 6.12(m,2H), 4.09(t,2H), 3.17(s,1H), 3.04(s,1H), 2.92(m,1H), 2.20(m,1H), 1.90(m,1H), 1.60(m,2H), 1.40(m,4H), 0.94(t,3H)

#### 제조예 4: 5-노보넨-2-카복실릭산 벤질 에스테르의 제조

2 L 고압반응기에 DCPD (알드리치, 67.32 mL, 0.5 mol), 벤질 아크릴레이트 (랑카스터, 163 g, 1.0 mol), 하이드로퀴논 (0.23 g, 2.1 mmol)을 넣은 후 온도를 200 °C까지 올렸다. 300 rpm으로 교반하면서 5 시간동안 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류를 2 차에 걸쳐서 실시하여 190 °C에서 생성물을 얻었다(수율: 65 %, 엑소/엔도=56 / 44).

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.32 (m, 5H), 6.15 ~ 6.07 (m, 2H), 5.11 ~ 5.04 (m, 2H), 3.02 ~ 2.88 (m, 2H), 2.96 & 2.20 (m, 1H), 1.92 (m, 2H), 1.52 ~ 1.22 (m, 1H), 1.38 (m, 1H)

#### 제조예 5: 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 제조

2 L 고압반응기에 DCPD (알드리치, 248 mL, 1.852 mol), 알릴아세테이트 (알드리치, 500 mL, 4.63 mol), 하이드로퀴논 (0.7 g, 0.006 mol)을 넣은 후 온도를 190 °C까지 올렸다. 300 rpm로 교반하면서 5 시간동안 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류를 2차에 걸쳐서 실시하여 56 °C에서 생성물을 얻었다 (수율: 30 %, 엑소/엔도=57/43).

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.17 ~ 5.91 (m, 2H), 4.15 ~ 3.63 (m, 2H), 2.91 ~ 2.88 (m, 2H), 2.38 (m, 1H) , 2.05 (s, 3H), 1.83 (m, 1H), 1.60 ~ 1.25 (m, 2H) , 0.57 (m, 1H) .

#### 제조예 6: (allyl)Pd(acac)의 제조

(allyl)Pd(acac) 화합물은 Imamura (Bull. Chem. Soc. Jpn., 1969, Vol. 42, 805) 와 Jackson (Aust. J. Chem., 1978, Vol. 31, 1073) 문헌에 따라 제조하였다. [(allyl)PdCl]<sub>2</sub> (1.83 g, 5.0 mmol) 와 소듐아세틸아세토네이트 (1.22 g, 10 mmol)를 250 mL 쉬렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 벤젠 (50 mL) 을 넣어 녹인 후 상온에서 1 시간 정도 반응시켰다. 1 시간후 용매를 제거하고 승화법 (80 °C/0.04 mm) 에 의해 순수한 (allyl)Pd(acac) 화합물 (85%, 1.04 g) 을 얻었다.

실시예 1: 디클로로메탄 용매에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

드라이 박스 안에서 촉매인 Pd(acetylacetonate)<sub>2</sub> (acetylacetonate =acac, 3.5 mg, 11 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라 키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (17.6 mg, 22 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (3.0 mg, 11 μmol)를 250 mL 쉬렌크 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 5 mL를 넣어 녹인 후 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(MENB, 10mL, 55.6mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 90 °C로 올렸다. 90°C로 온도를 올리는 동안 디클로로메탄 용매를 부분 진공 하에 제거하였다. 90 °C에서 18 시간동안 반응시켰다. 시간이 지나면서 반응용액의 점성도가 높아지고 10 시간 이후에는 교반하기 어려울 정도로 굳어졌다. 18 시간 반응 후에 50 mL 톨루엔을 넣어 굳어진 중합체를 녹인 후, 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 80 °C로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체 7.06 g (투입된 단량체 총량기준 67.5 중량%)를 얻었다.

실시예 2 내지 4: 디클로로메탄 용매에서 중합온도 변화에 따른 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

하기 표 1의 조성과 같이 Pd(acac)<sub>2</sub> 촉매량을 단량체 대비 5,000:1 몰비와 10,000:1 몰비로 하고, 중합온도를 100, 110 °C로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체를 제조하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1.

구분	단량체 (mL)	단량체/Pd (mol)	온도 (°C)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
					[g]	[%]		
실시예 1	MENB(10)	5000/1	90	18	7.06	67.5	185,100	2.16
실시예 2	MENB(10)	5000/1	100	10	7.98	76.3	166,300	2.15
실시예 3	MENB(10)	5000/1	110	10	8.30	79.4	149,400	2.45
실시예 4	MENB(17)	10000/1	110	10	13.57	76.3	155,800	2.13

실시예 5: 톨루엔 용매에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

드라이 박스 안에서 촉매인 Pd(acac)<sub>2</sub> (4 mg), 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (21.1 mg), 트리 사이클로헥실포스핀 (3.7 mg)를 100 mL 플라스크에 투입하고 디클로로메탄 5 mL를 넣었다. 250 mL 쉬렌크 플라스크에 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(10 mL)와 톨루엔 20 mL를 상온에서 넣고 반응 온도를 80 °C로 올렸다. 80 °C에서 촉매용액을 단량체용액에 투입하고 18 시간동안 반응시켰다. 18 시간 반응 후에 50 mL 톨루엔을 넣어 굳어진 중합체를 녹인 후, 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 80 °C로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체 6.75 g (투입된 단량체 총량기준 66.8 중량%)를 얻었다. 분자량(Mw)은 100,400 이고, Mw/Mn은 1.93이었다.

실시예 6: 디클로로메탄 용매에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1몰비)

디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트를 8.8 mg (11 μmol) 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체 7.43 g (투입된 단량체 총량기준 71.0 중량%)을 얻었다. 분자량(Mw)은 184,500 이고, Mw/Mn은 2.08이었다.

실시예 7: 디클로로메탄 용매에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1몰비)

중합온도를 100 °C로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체 7.95 g(투입된 단량체 총량기준 76.0 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 181,800이고, Mw/Mn은 2.13 이었다.

실시예 8: 디클로로메탄 용매에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합(촉매: Pd(acetate)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

Pd(acac)<sub>2</sub> 대신에 Pd(acetate)<sub>2</sub> (2.5 mg, 11 μmol)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체 8.95 g (투입된 단량체 총량기준 85.6 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 195,300이고, Mw/Mn은 2.3 이었다.

실시예 9: 디클로로메탄 용매에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합(촉매: (allyl)Pd(acac), 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

Pd(acetate)<sub>2</sub> 대신에 (allyl)Pd(acac) (2.7 mg, 11 μmol)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체 8.5 g (투입된 단량체 총량기준 81.3 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 185,000이고, Mw/Mn은 2.2 이었다.

실시예 10: 디클로로메탄 용매와 중합온도 90 °C에서 엔도리치 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)<sub>2</sub> (3.4 mg, 11 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (17.6 mg, 22 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (3.0 mg, 11 μmol)를 250 mL 쉬렌크 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 3 mL를 넣어 녹인 후 상기 제조예 2에서 제조된 엔도리치 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(10 mL, 55.6 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 90 °C로 올렸다. 90 °C에서 18 시간 반응 후에 50 mL 톨루엔을 넣어 굳어진 중합체를 녹인 후, 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 80 °C로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체 7.03g (투입된 단량체 총량기준 67.2 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 167,898 이고 Mw/Mn=2.3 이다.

실시예 11: 디클로로메탄 용매와 중합온도 100 °C에서 엔도리치 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

중합온도를 100 °C 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체 6.9 g (투입된 단량체 총량기준 66 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 157,033이고 Mw/Mn=2.4 이다.

실시예 12 내지 14: 디클로로메탄 용매에서 중합온도 변화에 따른 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합(촉매:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

하기 표 2에 나타나 있는 바와 같이 단량체로서 상기 제조에 3에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 (BENB, 20 mL, 100 mmol)를 사용하고 중합온도를 90, 100, 120 °C로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합체를 제조하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2.

구 분	단량체 (mL)	온도 (°C)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
실시예 12	BENB(20)	90	18	14.02	72.1	186,200	2.07
실시예 13	BENB(20)	100	10	18.43	95.0	157,100	1.88
실시예 14	BENB(20)	120	4	16.30	84.0	130,000	1.85

실시예 15 내지 17: 클로로벤젠에서 중합온도 변화에 따른 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합(촉매:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , 보레이트 조촉매에 대하여 1/2 몰비)

하기 표 3에 나타나 있는 바와 같이 중합용매로 클로로벤젠 (10 mL)을 사용하고 중합온도를 90, 100, 110 °C로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합체를 제조하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3.

구 분	단량체 (mL)	온도 (°C)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
실시예 15	BENB(20)	90	18	12.86	66.1	149,400	2.02
실시예 16	BENB(20)	100	18	14.37	73.9	138,700	2.00
실시예 17	BENB(20)	110	18	17.28	88.9	113,800	1.96

실시예 18 및 19: 톨루엔 용매에서 중합온도에 따른 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합(촉매:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

하기 표 4에 나타나 있는 바와 같이 중합용매로 톨루엔을 단량체 대비 톨루엔 중량비를 2:1로 하고, 중합온도를 90, 100 °C로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합체를 제조하였고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4.

구 분	단량체 (mL)	[단량체]/ [톨루엔] (무피비)	온도 (°C)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
					[g]	[%]		
실시예 18	BENB(20)	2/1	90	18	11.66	60.0	128,100	1.94
실시예 19	BENB(20)	2/1	100	18	15.69	80.7	120,300	1.93

실시예 20: 디클로로메탄 용매와 중합온도 90 °C에서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합(촉매:  $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ , 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

드라이 박스 안에서  $\text{Pd}(\text{acetate})_2$  (4.5 mg, 20  $\mu\text{mol}$ ), 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (32.0 mg, 40  $\mu\text{mol}$ ), 트리사이클로헥실포스핀 (5.6 mg, 20  $\mu\text{mol}$ )을 250mL 쉬렌크 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (5 mL)을 넣어 녹인 후 상기 제조에 3에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 (20 mL, 100 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 90 °C로 올렸다. 90 °C로 올리는 동안 디클로로메탄을 부분 진공하에 제거하였다. 90 °C에서 18 시간동안 반응시켰다. 시간이 지나면서 반응용액의 점성도가 높아지고 10 시간 이후에는 교반하기 어려운 정도로 굳어졌다. 18 시간 후에 50 mL 톨루엔을 넣어 굳어진 중합체를 녹인 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 80 °C로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합체 10.02 g (투입된 단량체 총량기준 51.5 중량%)을 얻었다. 분자량 (Mw)은 153,033 이고 Mw/Mn=2.4 이다.

실시예 21: 디클로로메탄 용매와 중합온도 100 ℃에서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합(촉매: Pd(acetate)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

중합온도를 100 ℃로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합체 18.04 g (투입된 단량체 총량기준 92.8 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 148,200 이고, Mw/Mn은 2.2 이었다.

실시예 22: 디클로로메탄 용매와 중합온도 90 ℃에서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합(촉매: (allyl)Pd(acac), 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

Pd(acetate)<sub>2</sub> 대신에 (allyl)Pd(acac) (4.9 mg, 20 μmol)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합체 12.06 g (투입된 단량체 총량기준 62.0 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 142,000 이고, Mw/Mn은 2.5 이었다.

실시예 23: 톨루엔 용매에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 공중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>, 대량중합)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)<sub>2</sub> (1.39 g), 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (7.29 g), 트리사이클로헥실포스핀 (1.28 g)를 500 mL 쉬렌크 플라스크에 투입하고 디클로로메탄 300 mL를 녹였다. 대량 중합 반응기에 상기 제조에 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 (1046 g), 제조에 3에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 (3082 g), 톨루엔 (8300 g)을 상온에서 넣고 교반하면서 온도를 80 ℃로 올렸다. 80 ℃에서 촉매용액을 대량반응기에 투입하고 90 시간동안 중합반응시켰다. 반응이 진행되는 동안 반응용액의 점성도가 높아졌다. 90 시간 후에 반응을 멈추고 10 kg의 톨루엔을 넣어 용액을 희석한 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 공중합체 2.2 kg (투입된 단량체 총량기준 53.8 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 115,000 이고, Mw/Mn은 1.6 이었다.

실시예 24: 디클로로메탄 용매에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 공중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)<sub>2</sub> (6.0 mg, 20 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (32.0 mg, 40 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (5.6 mg, 20 μmol)를 250 mL 쉬렌크 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 5 mL를 넣어 녹인 후 상기 제조에 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 (9 mL, 50 mmol)와 제조에 3에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 (10 mL, 50 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 100 ℃로 올렸다. 100 ℃로 올리는 동안 디클로로메탄 용매를 부분 진공하에 제거하였다. 100 ℃에서 반응이 진행되는 동안 반응용액의 점성도가 높아졌다. 18 시간 후에 반응을 멈추고 50 mL 톨루엔을 넣어 용액을 희석한 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 공중합체 16.02g (투입된 단량체 총량기준 83.7 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 182,300 이고, Mw/Mn은 2.13이었다.

실시예 25: 디클로로메탄 용매와 중합온도 110℃에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 공중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>, 보레이트 조촉매에 대하여 1/2몰비)

중합온도를 110 ℃로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 24와 동일한 방법으로 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 공중합체를 제조하였다. 얻은 공중합체는 17.8 g (투입된 단량체 총량기준 93.1 중량%)이고, 분자량 (Mw) 및 Mw/Mn은 각각 164,600 와 2.43 이었다.

실시예 26: 톨루엔 용매에서 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합(촉매: Pd(acac)<sub>2</sub>)

250 mL 쉬렌크 플라스크에 상기 제조에 5의 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (5.0 g, 30.1 mmol)와 톨루엔 (10 mL)를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (3 mL)에 녹인 촉매로 Pd(acac)<sub>2</sub> (1.83mg, 6.0 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (1.69 mg, 6.0 μmol), 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (9.64 mg, 12.0 μmol)를 투입하고 18 시간동안 90 ℃에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 65 ℃로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-알릴아세테이트 중합체 4.79 g을 얻었다 (수율: 투입된 단량체 총량기준 95.8 중량%). 이 중합체의 분자량(Mw)은 203,000 이고, Mw/Mn은 2.6이었다.

실시예 27: 톨루엔 용매에서 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합(촉매: Pd(acetate)<sub>2</sub>)

250 mL 쉬렌크 플라스크에 상기 제조에 5의 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (5 mL, 30.9 mmol)과 톨루엔 (15 mL)를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (1 mL)에 녹인 촉매로 Pd(acetate)<sub>2</sub> (1.4 mg, 6.2 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (1.9 mg, 6.8 μmol), 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (10.9 mg, 13.6 μmol)를 투입하고 4 시간동안 90 ℃에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 4 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물

을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-알릴아세테이트 중합체 4.45 g을 얻었다 (수율: 투입된 단량체 총량기준 86.7 중량%). 이 중합체의 분자량(Mw)은 279,618 이고, Mw/Mn 은 3.23이었다.

실시예 28: 톨루엔 용매에서 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합 (촉매: Pd(acetate)<sub>2</sub>)

250 ml 취렌크 플라스크에 상기 제조예 5의 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (5 mL, 30.9 mmol)과 톨루엔 (15 mL)를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (1 mL)에 녹인 촉매로 Pd(acetate)<sub>2</sub> (0.7 mg, 3.1 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (1.0 mg, 3.4 μmol) 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (5.4 mg, 6.8 μmol)를 투입하고 6 시간동안 90 °C 에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 6 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-알릴아세테이트 중합체 4.70 g을 얻었다 (수율: 투입된 단량체 총량기준 91.6 중량%). 이 중합체의 분자량(Mw)은 484,033 이고, Mw/Mn 은 3.11이었다.

실시예 29: 톨루엔 용매에서 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합 (촉매: Pd(acetate)<sub>2</sub>)

250 ml 취렌크 플라스크에 상기 제조예 5의 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (5 mL, 30.9 mmol)과 톨루엔 (15 mL)를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (1 mL)에 녹인 촉매로 Pd(acetate)<sub>2</sub> (0.46 mg, 2.1 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (0.64 mg, 2.3 μmol), 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (3.6 mg, 4.5 μmol)를 투입하고 8 시간동안 90 °C에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 8 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합체 4.44 g을 얻었다 (수율: 투입된 단량체 총량기준 86.5 중량%). 이 중합체의 분자량(Mw)은 472,666 이고, Mw/Mn 은 3.03이었다.

실시예 30: 고압반응기내 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합 (촉매: Pd(acetate)<sub>2</sub>)

교반기가 장착된 고압반응기에 상기 제조예 5의 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (5 mL, 30.9 mmol)과 톨루엔 (15 mL)를 투입하였다. 이 반응기에 디클로로메탄 (1 mL)에 녹인 촉매로 Pd(acetate)<sub>2</sub> (0.7 mg, 3.1 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (1.0 mg, 3.4 μmol) 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (5.4 mg, 6.8 μmol)를 투입하고 6 시간동안 130 °C에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 6 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-알릴아세테이트 중합체 4.51 g을 얻었다 (수율: 투입된 단량체 총량기준 87.9 중량%). 이 중합체의 분자량(Mw)은 368,200이고, Mw/Mn 은 3.11이었다.

실시예 31: 고압반응기내 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합 (촉매: Pd(acetate)<sub>2</sub>)

교반기가 장착된 고압반응기에 상기 제조예 5의 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (5 mL, 30.9 mmol)과 톨루엔 (15 mL)를 투입하였다. 이 반응기에 디클로로메탄 (1 mL)에 녹인 촉매로 Pd(acetate)<sub>2</sub> (0.7 mg, 3.1 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (1.0 mg, 3.4 μmol) 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (5.4 mg, 6.8 μmol)를 투입하고 6 시간동안 150 °C 에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 6 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-알릴아세테이트 중합체 4.17 g을 얻었다 (수율: 투입된 단량체 총량기준 81.2 중량%). 이 중합체의 분자량(Mw)은 273,500이고, Mw/Mn은 3.42이었다.

실시예 32: 고압반응기내 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합 (촉매: Pd(acetate)<sub>2</sub>)

교반기가 장착된 고압반응기에 상기 제조예 5의 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (5 mL, 30.9 mmol)과 톨루엔 (15 mL)를 투입하였다. 이 반응기에 디클로로메탄 (1 mL)에 녹인 촉매로 Pd(acetate)<sub>2</sub> (0.7 mg, 3.1 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (1.0 mg, 3.4 μmol) 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (5.4 mg, 6.8 μmol)를 투입하고 6 시간동안 170 °C에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 6 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 5-노보넨-2-알릴아세테이트 중합체 3.82 g을 얻었다 (수율: 투입된 단량체 총량기준 74.4 중량%). 이 중합체의 분자량(Mw)은 175,400이고, Mw/Mn은 3.52이었다.

실시예 33: 디클로로메탄 용매와 중합온도 90 °C에서 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 중합(촉매: (allyl)Pd(acac))

Pd(acetate)<sub>2</sub> 대신에 (allyl)Pd(acac) (1.48 mg, 6.0 μmol)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 28과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합체 5.60 g (투입된 단량체 총량기준 56.0 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 141,000 이고, Mw/Mn은 2.3 이었다.

실시예 34: 톨루엔 용매에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-알릴아세테이트의 공중합 (촉매: Pd(acetate)<sub>2</sub>, 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르/5-노보넨-2-알릴아세테이트=1/2)

250 ml 취렌크 플라스크에 단량체로 상기 제조예 1의 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(5.89 g, 38.7 mmol)과 상기 제조예 5의 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (15.0 g, 90.2 mmol)과 톨루엔 41 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로



메탄 5 ml에 녹인 촉매로  $\text{Pd}(\text{acetate})_2$  (2.89 mg, 13.0  $\mu\text{mol}$ ), 트리사이클로헥실포스핀 (3.62 mg, 13.0  $\mu\text{mol}$ ) 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (20.66 mg, 26.0  $\mu\text{mol}$ )을 투입하고 18 시간동안 90 °C에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르와 노보넨 알릴 아세테이트의 공중합체 10.48 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 50.2 중량%). 이 중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 144,000 이고 Mw/Mn은 2.4 이었다.

실시예 35: 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 노보넨 부가 공중합체 제조 (촉매:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ )

250 ml 쉬렌크 플라스크에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 (16.74 g)과 노보넨 (4.44 g)과 용매로 정제된 톨루엔 37 ml를 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 (5 ml)에 녹인 촉매로  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (4.79 mg)과 트리사이클로헥실포스핀 (4.41 mg)와 디클로로메탄 (2 ml)에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (25.2 mg)을 투입하고 18 시간동안 90 °C에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 노보넨과 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합체 12.96 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 61.2 중량%). 이 중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 164,000 이고, Mw/Mn은 2.02 이었다.

실시예 36: 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 / 부틸노보넨 부가 공중합체 제조 (촉매:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ )

250 ml 쉬렌크 플라스크에 단량체로 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 (14.64 g) 과 부틸노보넨 (6.14 g) 과 톨루엔 (37 ml) 를 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 (5 ml)에 녹인 촉매로  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (4.19 mg)과 트리사이클로헥실포스핀 (3.86 mg)와 디클로로메탄 (2 ml)에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(22.1 mg)을 투입하고 18 시간 동안 90 °C에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 부틸노보넨과 노보넨 카복실릭산 메틸에스테르 공중합체 12.08 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 58.1 중량%). 이 중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 116,000 이었고, Mw/Mn은 1.97 이었다.

실시예 37: 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 / 부틸노보넨 부가 공중합체 제조 (촉매:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ )

250 ml 쉬렌크 플라스크에 5-노보넨-2-아세테이트 (13.57 g)와 헥실노보넨 (6.82 g)과 톨루엔 (42 ml)를 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 (5 ml)에 녹인 촉매로  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (3.9 mg), 트리사이클로헥실포스핀 (3.6 mg) 및 디클로로메탄 (2 ml)에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (20.4 mg)를 투입하고 18 시간동안 90 °C에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 헥실노보넨과 5-노보넨-2-아세테이트의 공중합체 10.4 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 51.0 중량%). 이 중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 231,000 이었고, Mw/Mn은 2.11 이었다.

실시예 38: 5-노보넨-2-알릴아세테이트 / 부틸노보넨 부가 공중합체 제조 (촉매:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ )

250 ml 쉬렌크 플라스크에 5-노보넨-2-알릴아세테이트 (8.2 g) 과 부틸노보넨 (3.2 g)과 톨루엔 (47 ml)를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (5 ml)에 녹인 촉매로  $\text{Pd}(\text{acetate})_2$  (3.2mg), 트리사이클로헥실포스핀 (4.0 mg) 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트(40.0 mg)를 투입하고 18 시간동안 90 °C에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 부틸노보넨과 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르의 공중합체 8.85 g을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 77.8 중량%). 이 중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 198,300 이었고, Mw/Mn은 3.44 이었다.

실시예 39: 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 / 페닐 노보넨 부가 공중합체 제조 (촉매:  $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ )

250 ml 쉬렌크 플라스크에 페닐 노보넨(phenyl norbornene) (4.5 g)과 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 (9.19 g)과 톨루엔 (30 ml)를 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 (3 ml)에 녹인 촉매로  $\text{Pd}(\text{acetate})_2$  (1.98 mg), 트리사이클로헥실포스핀 (2.47 mg) 및 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트(14.1 mg)을 투입하고 18 시간동안 90 °C에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 18 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간동안 건조하여 페닐 노보넨과 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르의 공중합체 8.28 g 을 얻었다(수율: 투입된 모노머 총량기준 60.5 중량%). 이 중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 132,000 이었고, Mw/Mn은 2.69 이었다.

비교예 1: 디클로로메탄 용매에서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합(촉매:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ )

중합온도를 60 °C로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합체 1.23 g (투입된 단량체 총량기준 6.4 중량%)를 얻었다.

비교예 2 내지 4: 디클로로메탄 용매와 80 °C 미만의 중합온도에서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합(촉매:  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ )

하기 표 5에 나타나 있는 바와 같이 중합온도를 65, 70, 75℃로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 중합반응을 실시하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르를 제조하였고, 그 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5.

	단량체 (mL)	온도 (℃)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
비교예 1	BENB(20)	60	18	1.23	6.4	124,600	1.54
비교예 2	BENB(20)	65	18	1.30	6.7	134,200	1.67
비교예 3	BENB(20)	70	18	1.52	7.8	137,100	1.68
비교예 4	BENB(20)	75	18	2.15	11.1	146,100	1.88

비교예 5: [(allyl)PdCl]<sub>2</sub> 촉매에 의한 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합 (단량체:촉매몰비=4000:1)

드라이 박스 안에서 촉매인 [(allyl)PdCl]<sub>2</sub> (6.0 mg), 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (22.5 mg), 트리사이클로헥실포스핀 (12.0 mg)를 100 mL 쉬렌크 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 5 mL를 넣었다. 다른 250 mL 쉬렌크 플라스크에 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(10mL)와 톨루엔 20 mL를 투입하였다. 상온에서 촉매 용액을 단량체 용액에 투입하고 반응 온도를 90 ℃로 올렸다. 90 ℃에서 18 시간동안 반응시킨후 반응물을 과량의 에탄올에 투입하였으나 중합체 침전물을 얻지 못했다.

비교예 6: [(allyl)PdCl]<sub>2</sub> 촉매에 의한 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합 (단량체:촉매몰비=500:1)

드라이 박스 안에서 촉매인 [(allyl)PdCl]<sub>2</sub> (18.8 mg), 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (70.6 mg), 트리사이클로헥실포스핀 (36.1 mg)를 100 mL 쉬렌크 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 5 mL를 넣었다. 다른 250 mL 쉬렌크 플라스크에 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르(5 mL)와 톨루엔 20 mL를 투입하였다. 상온에서 촉매 용액을 단량체 용액에 투입하고 반응 온도를 90 ℃로 올렸다. 90 ℃에서 18 시간동안 반응시킨후 반응물을 과량의 에탄올에 투입하였으나 중합체 침전물을 얻지 못했다.

비교예 7: [(allyl)PdCl]<sub>2</sub> 촉매에 의한 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합 (단량체:촉매몰비=100:1)

드라이 박스 안에서 촉매인 [(allyl)PdCl]<sub>2</sub> (188 mg), 리튬 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 (1.06 g), 트리사이클로헥실포스핀 (361 mg)를 100 mL 쉬렌크 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 10 mL를 넣었다. 다른 250 mL 쉬렌크 플라스크에 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르(10mL)와 톨루엔 20 mL를 투입하였다. 상온에서 촉매 용액을 단량체 용액에 투입하고 반응 온도를 90 ℃로 올렸다. 90 ℃에서 18 시간동안 반응시킨후 반응물을 과량의 에탄올에 투입하였으나 중합체 침전물을 얻지 못했다.

비교예 1 내지 4 에서 알 수 있는 바와 같이, 중합온도가 80 ℃ 미만인 경우에는 분자량이 100,000 이상이지만 중합 수율이 40% 미만이었다. 비교예 5 내지 7의 경우 하이드로카빌계열의 리간드가 배워진 촉매를 사용하여 에스테르 노보넨 중합반응을 실시한 경우 중합체를 얻지 못했다. 이러한 촉매구조는 상기 실시예에서 사용된 산소 원자가 결합된 리간드를 지닌 촉매에 비해 열안정성이 떨어지고 단량체의 극성 작용기에 의해 비활성화되어 고온 중합하에 촉매활성을 보이지 않는 것으로 예상된다. 즉, 본 발명에 따르면, 산소원자가 결합된 리간드 구조를 가진 촉매가 중합온도 80 ℃ 이상인 경우에도 열안정성을 보였고, 고리형 올레핀에 결합된 극성 작용기에 의해서도 촉매의 비활성화가 일어나지 않아서 분자량이 100,000 이상인 중합체를 얻을 수 있었다.

실시예 40 내지 42: 극성작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체를 이용한 필름의 제작

실시예 4, 실시예 19 및 실시예 25 에서 얻은 중합체를 용매에 혼합하여 하기 표에 기재된 바와 같은 조성의 코팅 용액을 제조하였다. 코팅 용액을 나이프 코터 또는 바코터를 이용하여 유리 기판 위에서 캐스팅 한 후, 상온에서 1 시간 동안 건조하고, 다시 질소 분위기하 100 ℃의 온도에서 18 시간 동안 건조하였다. 건조 후 -10 ℃에서 10초 동안 보관한 후 나이프(knife)로 유리 기판 위의 필름을 박리하여 두께 편차가 2% 미만인 균일한 두께의 투명 필름을 얻었다. 이들 필름에 대한 두께, 400 내지 800 nm에서의 광 투과도를 측정하였고, 굴절률(n), 굴절률차 (nx-ny)와 (ny-nz), 필름 두께 방향과 면 내의 x-axis와의 위상차 값(Rth)과 같은 광학 이방성을 하기와 같은 방법으로 측정하여, 그 결과를 표 6에 나타내었다.

\* 광학 이방성 측정: 아베(Abbe) 굴절계를 이용하여 각각의 투명 필름에 대한 굴절률(n)을 측정하고, 자동 복굴절계(왕자계측기기 제조, KOBRA-21 ADH)를 이용하여 면내의 위상차 값(Re)을 측정하고, 입사광과 필름면과의 각도가 50도 일때의 위상차 값(Rθ)을 측정한 후, 하기 수학적 2에 따라서 필름 두께 방향과 면 내의 x-axis와의 위상차 값(Rth)을 계산하였다.

(수학적 2)

$$R_{th} = \frac{R_{\theta} \times \cos \theta_f}{\sin^2 \theta_f}$$

또한 Re 와 Rth 값에서 필름의 두께를 나누어 굴절률차 (nx-ny)와 굴절률차(ny-nz)를 계산하였다.

표 6.

구 분	필름 용액 조성		필름 물성					
	중합체 (중량부)	용매 (중량부)	두께 ( $\mu\text{m}$ )	광투과도 (%)	n (굴절률)	(nx-ny) $\times 10^3$	Rth (nm/ $\mu\text{m}$ )	(ny-nz) $\times 10^3$
실시예 40	실시예 4의 중합체 (100)	THF (560)	114	92	1.52	0.008	5.78	5.78
실시예 41	실시예 19의 중합체 (100)	MC(360), 및 TL(200)	120	92	1.50	0.009	2.13	2.13
실시예 42	실시예 25의 중합체 (100)	TL(560)	103	91	1.51	0.012	3.29	3.29

또한, 실시예 40 내지 42의 필름을  $n_y > n_z$  인 트리아세테이트 셀룰로즈 필름에 겹쳐서  $R_{\theta}$ 를 측정하였을 경우, 필름의  $R_{\theta}$ 값이 증가하였으며, 이는 필름의 Rth가 두께 방향으로 네가티브 복굴절률(negative birefringence;  $n_y > n_z$ )에 의한 것임을 나타낸다.

상기 광학 이방성 필름은 필름의 굴절율이 하기 수학적 식 3을 만족한다.

(수학적 식 3)

$$n_x \approx n_y > n_z$$

( $n_x$  는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률이다)

본 발명의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체를 이용한 광학 이방성 필름은 고리형 올레핀계 중합체에 도입되는 작용기의 종류와 함량에 따라 두께 방향의 굴절률이 변화될 수 있으며, 이에 따라서 LCD(Liquid crystal display)를 포함하여 다양한 모드의 표시소자용 광학 보상 필름으로 사용할 수 있게 된다.

#### 실시예 43: 부틸에스테르 노보넨 중합체 필름과 PVA 편광 필름과의 접착성 실험

실시예 19의 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합체를 이용하여 제조한 필름을 80mA의 전류로 6m/min의 라인 스피드(line speed)로 3 회 코로나(corona) 처리 후 접착각을 측정하였다. 물을 사용했을 경우 접착각은 20.7도였고, 다이오드 메탄(diiodomethane)을 사용했을 경우 접착각은 22도였으며, 산출된 표면 장력은 76.9 mN/m이었다.

코로나(Corona) 처리 후 30 분 이내에 충분히 건조된 PVA 편광필름(iodine type으로 투과도가 44 %)을 10중량% PVA 수용액으로 롤(roll) 합지한 후, 80℃에서 10 분간 건조하였다. 건조 후 부틸에스테르 노보넨 중합체 필름이 합지된 PVA 편광판은 접착성이 아주 우수하였다.

#### 발명의 효과

본 발명의 제조방법은 극성 작용기를 포함하는 엔도 이성질체에 의한 축매 활성 저하를 피할 수 있는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀 중합 방법으로 극히 적은 양의 축매를 사용하면서 우수한 중합결과를 얻을 수 있으며, 또한 본 발명의 제조방법으로 제조되는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 중합체는 투명하며 금속이나 다른 극성 작용기를 가진 중합체에 대한 부착성이 양호하고, 유전상수가 낮고, 열안정성 및 강도가 크게 개선되어 절연성 전자재료 등으로 사용될 수 있다. 또한 본 발명의 제조방법으로 제조되는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체로 된 광학 이방성 필름은 고리형 올레핀계 부가 중합체에 도입되는 작용기의 종류와 함량에 따라 두께 방향의 굴절률의 조절이 가능하여 다양한 모드의 표시소자용 광학 보상 필름으로 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

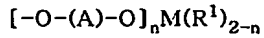
- 하기 화학식 1로 표시되는, 금속과 결합하는 산소원자를 함유하는 리간드를 가진 10 족 금속 함유 전촉매;
- 15족 원소 함유 유기 화합물인 제1조촉매; 및

iii) 음이온을 제공할 수 있으며, 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위결합할 수 있는 제2조촉매를 포함하는 촉매 혼합물을 제조하는 단계; 및

유기용매 및 상기 촉매 혼합물 존재하에  $80\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T$  (온도)  $\leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물을 포함하는 단량체 용액을 부가중합반응시켜 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가중합체를 얻는 단계를 포함하며,

상기 유기용매의 총량은 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 중량에 대해 50-800 중량%이며, 상기 단량체 총 중량에 대한 상기 부가중합체의 수율은 50% 이상인, 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가중합체의 제조방법.:

(화학식 1)



상기 화학식 1에서,

M은 10족 금속이고;

n은 1 또는 2이고;

A는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐, 또는 Si, Ge, S, O, N 등의 헤테로 원자를 포함하는 선형 또는 가지 달린 알킬, 아릴, 아랄킬, 알케닐이고;

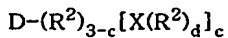
$R^1$ 는 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이다.

## 청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 제1조촉매는 전자 주개 역할을 할 수 있는 비공유 전자쌍을 가진 유기 화합물로, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가중합체의 제조 방법;

(화학식 2)



상기 화학식 2에서,

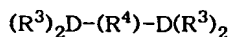
D는 15족 그룹 원소이며;

c는 0 내지 3의 정수이며; X는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;

d는, X가 산소 또는 황인 경우 1이고, X가 질소인 경우, 2이며, X가 실리콘인 경우 3이고;

$R^2$ 는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알콕시)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴록시)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실록시; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬)실록시; 또는 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고; 이때 각각의 치환기는 선형 또는 가지 달린 할로알킬, 또는 할로젠으로 치환될 수 있으며,

(화학식 3)



상기 화학식 3에서,

D 및 R<sup>3</sup>는 화학식 2에서 정의한 R<sup>2</sup>의 경우와 동일하며;

R<sup>4</sup>은 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이다.

### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 제2조속매는 하기 화학식 4로 표시되는 염인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법:

(화학식 4)



상기 화학식 4에서,

Cat는 수소; 1족 금속, 2족 금속, 또는 전이금속의 양이온; 및 이들 양이온을 함유하는 유기단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온이며, 이 양이온에는 상기 상기 제1조속매의 비공유 전자쌍을 가진 15족 유기 화합물이 결합될 수 있으며;

Anion은 상기 화학식 1, 또는 화학식 2의 화합물의 금속 M에 약하게 배위될 수 있는 음이온이며, 보레이트, 알루미늄에이트,  $[SbF_6]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[AsF_6]^-$ , 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate;  $[CF_3CO_2]^-$ ), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate;  $[C_2F_5CO_2]^-$ ), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutyrate;  $[CF_3CF_2CF_2CO_2]^-$ ), 퍼클로레이트(perchlorate;  $[ClO_4]^-$ ), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate;  $[p-CH_3C_6H_4SO_3]^-$ ),  $[SO_3CF_3]^-$ , 보라타벤젠, 및 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 카보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이며;

a 와 b는 각각 양이온과 음이온의 개수를 나타내며, 이들은 cat와 anion이 전기적으로 중성이 되도록 전하를 맞추도록 정하여진다.

### 청구항 4.

제 3 항에 있어서,

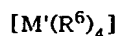
상기 화학식 4의 양이온을 포함하는 유기단은  $[NH(R^5)_3]^+$ ,  $[NH_2(R^5)_2]^+$ ,  $[NH_3(R^5)_1]^+$ , 또는  $[N(R^5)_4]^+$  인 암모늄;  $[PH(R^5)_3]^+$ ,  $[PH_2(R^5)_2]^+$ ,  $[PH_3(R^5)_1]^+$ , 또는  $[P(R^5)_4]^+$  포스포늄;  $[C(R^5)_3]^+$  인 카보늄,  $[H(OEt)_2]^+$ ,  $[Ag]^+$ ,  $[Cp_2Fe]^+$  으로 이루어진 군 (여기에서, 상기 각각의 R<sup>5</sup>은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로젠으로 치환된 알킬 또는 실릴 알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 할로젠으로 치환된 시클로알킬 또는 실릴 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환된 아릴 또는 실릴 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 할로젠으로 치환된 아랄킬 또는 실릴 아랄킬)으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

### 청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 4의 보레이트 또는 알루미늄에이트가 하기 화학식 4a 또는 화학식 4b로 표시되는 음이온인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법:

(화학식 4a)



(화학식 4b)



상기 화학식 4a, 및 화학식 4b에서,

M'는 보론이나 알루미늄이고;

각각의 R<sup>6</sup>은 할로젠원소; 할로젠으로 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 또는 알케닐; 할로젠으로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 트리알킬실록시 또는 탄소수 18 내지 48의 선형 또는 가지 달린 트리아릴실록시가 치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이다.

#### 청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 유기용매가 디클로로메탄, 디클로로에탄, 톨루엔, 클로로벤젠 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

#### 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 유기용매의 총량이 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 중량 대비 50 내지 400 %인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

#### 청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 유기용매의 총량이 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 중량 대비 50 내지 200 %인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

#### 청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 중합반응의 온도 T가  $80\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T(\text{온도}) \leq 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

#### 청구항 10.

제 1 항에 있어서,

상기 중합반응의 온도 T가  $80\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T(\text{온도}) \leq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

#### 청구항 11.

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 혼합물은 전촉매와 제1조촉매로 된 양이온 복합체와 제2조촉매로 된 음이온 복합체로 된 금속 촉매 착화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

## 청구항 12.

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 혼합물은 10 족의 전이금속을 함유하는 전촉매 1 몰에 대해, 15족 원소를 포함하는 제1조촉매 1 내지 3 몰; 및 상기 전촉매의 금속과 약하게 배위결합할 수 있는 음이온을 제공하는 염 1 내지 2 몰을 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

## 청구항 13.

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 혼합물을 상기 전촉매 성분 기준으로 상기 단량체 용액 중의 총 단량체 몰량대비 1/2500 내지 1/200000의 양으로 반응계에 투입하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

## 청구항 14.

제 1 항에 있어서,

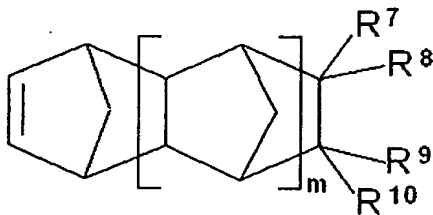
상기 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물의 극성 작용기가 에스테르기 및 아세틸기를 포함하는 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

## 청구항 15.

제 1 항에 있어서,

상기 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법:

(화학식 5)



상기 화학식 5에서,

m은 0 내지 4의 정수이고,

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, 및 R<sup>10</sup> 중의 적어도 하나는 극성 작용기를 나타내며, 나머지는 비극성 작용기이며, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>10</sup> 는 서로 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 24의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

상기 비극성 작용기는 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl); 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알키닐(haloalkynyl); 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 및 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)을 포함하며,

상기 극성 작용기는 적어도 하나 이상의 산소, 질소, 인, 황, 실리콘, 또는 보론을 포함하는 비탄화수소 극성기(non-hydrocarbonaceous polar group)이며,

$-OR^{12}$ ,  $-OC(O)OR^{12}$ ,  $-R^{11}OC(O)OR^{12}$ ,  $-C(O)R^{12}$ ,  $-R^{11}C(O)R^{12}$ ,  $-OC(O)R^{12}$ ,  $-R^{11}OC(O)R^{12}$ ,  $-(R^{11}O)_p-OR^{12}$ ,  $-(OR^{11})_p-OR^{12}$ ,  $-C(O)-O-C(O)R^{12}$ ,  $-R^{11}C(O)-O-C(O)R^{12}$ ,  $-SR^{12}$ ,  $-R^{11}SR^{12}$ ,  $-SSR^{12}$ ,  $-R^{11}SSR^{12}$ ,  $-S(=O)R^{12}$ ,  $-R^{11}S(=O)R^{12}$ ,  $-R^{11}C(=S)R^{12}$ ,  $-R^{11}C(=S)SR^{12}$ ,  $-R^{11}SO_3R^{12}$ ,  $-SO_3R^{12}$ ,  $-R^{11}N=C=S$ ,

$-NCO$ ,  $R^{11}-NCO$ ,  $-CN$ ,  $-R^{11}CN$ ,  $-NNC(=S)R^{12}$ ,  $-R^{11}NNC(=S)R^{12}$ ,  $-NO_2$ ,

$-R^{11}NO_2$ ,  $-C(O)N(R^{12})R^{13}$ ,  $-R^{11}C(O)N(R^{12})R^{13}$ ,  $-N(R^{12})R^{13}$ ,  $-R^{11}N(R^{12})R^{13}$ ,  $-OC(O)N(R^{12})R^{13}$ ,

$-R^{11}OC(O)N(R^{12})R^{13}$ ,  $-SR^{12}$ ,  $-R^{11}SR^{12}$ ,  $-OSR^{12}$ ,  $-R^{11}OSR^{12}$ ,  $-OSOR^{12}$ ,

$-R^{11}OSOR^{12}$ ,  $-B(R^{12})R^{13}$ ,  $-R^{11}B(R^{12})R^{13}$ ,  $-R^{11}B(OR^{12})OR^{13}$ ,  $-B(OR^{12})OR^{13}$ ,  $-N(R^{12})C(=O)R^{13}$ ,

$-R^{11}N(R^{12})C(=O)R^{13}$ ,  $-N(R^{12})C(=O)OR^{13}$ ,  $-R^{11}N(R^{12})C(=O)OR^{13}$ ,  $-C(R^{12})(R^{13})O(R^{14})$ ,  $-R^{11}C(R^{12})(R^{13})O(R^{14})$ ,

$-C(=O)N(R^{12})C(=O)OR^{13}$ ,  $-R^{11}C(=O)N(R^{12})C(=O)OR^{13}$ ,  $-P(OR^{12})OR^{13}$ ,  $-R^{11}P(OR^{12})OR^{13}$ ,  $-OP(OR^{12})OR^{13}$ ,

$-R^{11}OP(OR^{12})OR^{13}$ ,  $-P(OR^{12})OR^{13}$ ,  $-R^{11}P(OR^{12})OR^{13}$ ,  $-OP(OR^{12})OR^{13}$ , 및  $-R^{11}OP(OR^{12})OR^{13}$

를 포함하며,

상기 작용기의 각각의  $R^{11}$ 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl); 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알키닐(haloalkynyl); 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 또는 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이며,

각각의  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ , 및  $R^{14}$ 은 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알킬(haloalkyl); 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알케닐; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알키닐(alkynyl); 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 할로알키닐(haloalkynyl); 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로젠, 할로알킬, 할로알케닐, 또는 할로알키닐로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 알콕시, 할로알콕시, 카보닐록시, 할로카보닐록시이며,

p는 1 내지 10의 정수이다.

청구항 16.



제 1 항에 있어서,

상기 단량체 용액이 극성 작용기 미포함 고리형 올레핀계 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계부가 중합체의 제조방법.

#### 청구항 17.

제 16 항에 있어서,

상기 단량체 용액 중의 상기 극성 작용기 미포함 고리형 올레핀계 화합물의 비율이 상기 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 화합물에 대해 30몰% 이하인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계부가 중합체의 제조방법.

#### 청구항 18.

제 1 항에 있어서,

상기 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체가 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 호모중합체; 서로 다른 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 단량체들의 공중합체; 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 단량체와 극성 작용기 미포함 고리형 올레핀계 단량체의 공중합체;를 포함하는 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계부가 중합체의 제조방법.

#### 청구항 19.

제 1 항에 있어서,

상기 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 분자량(Mw)이 100,000 내지 1,000,000인 것을 특징으로 하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

#### 청구항 20.

제 1 항 기재의 방법으로 제조되며, 분자량(Mw)이 적어도 100,000인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 광학 이방성 필름.

#### 청구항 21.

제 20 항에 있어서,

상기 광학 이방성 필름은 하기 수학식 1로 표시되는 리타레이션 값(Rth)이 70 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 광학 이방성 필름:

(수학식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학식 1의 식에서,

$n_y$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

$n_z$ 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,

d는 필름의 두께이다.

청구항 22.

제 20 항에 있어서,

상기 광학 이방성 필름은 필름의 굴절률이 하기 수학식 3을 만족하는 것을 특징으로 하는 광학 이방성 필름:

(수학식 3)

$$n_x \approx n_y > n_z$$

( $n_x$  는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고,  $n_y$ 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,  $n_z$ 는 두께 방향의 굴절률이다).

청구항 23.

제 22 항에 있어서,

상기 광학 이방성 필름이 LCD(Liquid crystal display)용 네가티브 C-플레이트(negative C-plate) 형 광학 보상 필름으로 이용되는 것을 특징으로 하는 광학 이방성 필름.

청구항 24.

제 20 항의 광학 이방성 필름을 포함하는 디스플레이 장치.